Über die Berechnung der Rotationswärme des Methans im Grenzfall hoher Temperaturen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von

Paul August Mann
aus Pforzheim.

Berichterstatter: Dozent Dr. A. W. M a u e

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Berechnung der Rotationswärme des Methans im Grenzfall hoher Temperaturen.

Übersicht:

§ 1. Die Rotationswärme des Wasserstoffmoleküls.
§ 2. Die Umformung von unendlichen Summen mit Hilfe der Transformationsformeln der Thetafunktionen.
§ 3. Der Aufbau der Zustandssummen der verschiedenen Methane.
§ 4. Die Rückführung der Zustandssummen auf eine Summe von transformierbaren Grundtypen.
§ 5. Die Berechnung der spezifischen Wärme des CH_4 mittels der transformierten Reihen.
§ 6. Exakte Methode zur Umformung der Zustandssumme des symmetrischen Kreisels.
§ 7. Die Zustandssummen der verschiedenen Methane in transformierter Form.
§ 8. Die Rotationswärmen der verschiedenen Methangase.

\- - -

Der Rotationsanteil der spezifischen Wärme des gasförmigen Methans erfuhr nach den früheren Arbeiten von E l e r t,[1] V i l l a r s und S c h u l t z e,[2] Mc. D o u g a l l[3] und R e n n e r[4] seine vollständige theoretische Behandlung durch A.W. M a u e[5] (im folgenden mit M zitiert), der den allgemeinen Fall untersucht, daß sich die vier Wasserstoffatome des Methanmoleküls in beliebiger Weise auf die beiden

---

1) W.Elert Ztschr.f.Phys. 51 S.6. 1928
2) D.S.Villars und G.Schultze, Phys.Rev.28 S.998. 1931
3) D.P. Mc. Dougall, Phys.Rev.28 S.2296. 1931
4) R.Renner, Phys.Ztschr.35 S.811. 1934
5) A.W. Maue, Ann.Phys, S.555.1937

Wasserstoffisotope verteilen. Das Temperaturgebiet in dem die Rotationswärme von dem klassischen Wert 3/2 R (R=Gaskonstante) abweicht, liegt unterhalb 50° abs.

Die Berechnung geht aus von der Zustandssumme des gasförmigen Methans, die in Abhängigkeit von der Temperatur T berechnet werden muß; es zeigt sich dabei, daß die numerische Auswertung der Summe, besonders bei hohen Temperaturen, sehr mühsam ist, da die Konvergenz der unendlichen Reihen mit wachsendem T immer schlechter wird und daher immer mehr Summenglieder zu berücksichtigen sind.

Es ist also wünschenswert, die Zustandssumme in einer Form darstellen zu können, die für hohe Temperaturen leicht zu handhaben ist. Für das bekannte Beispiel des Wasserstoffmoleküls ist eine derartige Form durch M u l h o l l a n d [1] bekannt. Sie beruht auf einer Entwicklung der Zustandssumme nach Potenzen von 1/T, wobei die Entwicklungskoeffizienten durch Integration in der komplexen Ebene mittels Residuenbildung bestimmt werden. Wie Miss V i n e y [2] erkannte, ist dieses Verfahren gleichbedeutend mit der Anwendung der Eulerschen Summenformel auf die Zustandssumme.

Diese Potenzreihen geben die Zustandssumme aber nur asymptotisch wieder, sind also nur für sehr große T-Werte brauchbar, bei denen der Enwert 3/2 R nahezu erreicht ist. Es ist nun bemerkenswert, daß im Falle des Methans eine andere Methode zur Umformung der Zustandssumme anwendbar ist, die sich auf die Theorie der Thetafunktionen stützt. Dieses Verfahren findet gleichfalls bei der Berechnung der

---

1) Mulholland, Proc.Cambrigde Phil.Soc.24.S.280,1928
2) Miss Viney, Proc.Cambrigde Phil.Soc.29.S.142,1933

Rotationswärme von Wasserstoff seine Anwendung; es eignet sich dort aber nur zur Darstellung einer Teilsumme der Zustandssumme, sodaß die Mulhollandsche Methode als Ergänzung herangezogen werden muß. Im Gegensatz hierzu besteht bei Methan die Möglichkeit, die Zustandssumme vollständig mit Hilfe der Thetafunktionen zu behandeln. Allerdings wird dabei das Methanmolekül als Kugelkreisel vorausgesetzt; Die Ergebnisse sind demnach für die beiden Kugelkreisel CH_4 und CD_4 exakt gültig, für die symmetrischen Kreisel CH_3D und CD_3H und den unsymmetrischen Kreisel CH_2D_2 nur angenähert. Trotzdem liefert das Verfahren in jedem Falle bessere Resultate als die asymptotische Darstellung nach Mulholland oder Euler, die zu praktisch wenig brauchbaren Ergebnissen führt.

Statt einer Entwicklung nach 1/T erhalten wir mit Hilfe der Thetafunktionen eine nach Potenzen von $e^{-const.T}$ fortschreitende, also für hohe Temperaturen rasch konvergierende Reihe. Diese hat ausserdem die Eigenschaft, nicht nur für hohe Temperaturen, sondern bis zur verhältnismässig tiefen Temperaturen hin die Zustandssumme mit wenigen Summengliedern richtig wiederzugeben. In der vorliegenden Arbeit sollen diese mittels Thetafunktionen umgeformten Zustandssummen abgeleitet werden, um eine einfache Form zu gewinnen, die als Ausgangspunkt zur Berechnung verschiedener thermodynamischer Größen, etwa der Entropie oder der freien Energie dienen kann. Wir wollen sie zur Berechnung der Rotationswärme verwenden, um durch Vergleich mit den in M berechneten Werten ein Bild von der Wirksamkeit der Methode zu bekommen.

§ 1. Die Rotationswärme des Wasserstoffmoleküls.

Bevor auf die komplizierte Behandlung des Methan-Moleküls eingegangen werden soll, soll zunächst die allgemeine Fragestellung am historischen Beispiel des Wasserstoffs erläutert werden. Das Wasserstoffmolekül ist ein Rotator mit 2n+1 -fach entarteten Energiestufen E_n . Die Zustandssumme besitzt also folgende Gestalt:

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)\, e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

k= Boltzmannkonstante

Die zu einer Rotationsquantenzahl n gehörigen Energie-Eigenwerte E_n stehen mit dem Trägheitsmoment $\mathcal{J}$ des Rotators in dem Zusammenhang:

$$E_n = \frac{h^2}{8\pi^2 \mathcal{J}}\, n(n+1)$$

h= Planck sches Wirkungsquantum

Setzt man zur Abkürzung $\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 \mathcal{J} kT}$ so erhält unsere Zustandssumme die Form

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)\, e^{-n(n+1)\sigma}$$

In diesem Ausdruck sind Spin und Statistik der Protonen noch nicht berücksichtigt. Ihre Berücksichtigung liefert die Aufspaltung des Termsystems in zwei nicht miteinander kombinierende Teilsysteme, die dem Ortho- und Parawasserstoff zugehören; und zwar sind die symmetrischen Eigenfunktionen (n gerade) dem Para-, die antisymmetrischen (n ungerade) dem Orthowasserstoff zuzuordnen. Es zerfällt also die Zustandssumme in zwei Einzelsummen für die beiden Modifikationen, deren spezifische Wärmen getrennt zu berechnen sind und deren Mischungsverhältnis Ortho : Para 3 : 1 beträgt.

Es besteht somit die Aufgabe, die symmetrische bezw. antisymmetrische Summe

$$S_s = \sum_{n\ gerade} (2n+1) e^{-n(n+1)\sigma} \quad \text{bzw.} \quad S_a = \sum_{n\ ungerade} (2n+1) e^{-n(n+1)\sigma}$$

einzeln zu berechnen.

Bei niederen Temperaturen macht dies keine Schwierigkeit, da die Reihen der e-Funktionen rasch konvergieren; bei hohen Temperaturen jedoch kann man mit Vorteil eine Transformationsformel aus der Theorie der Thetafunktionen benützen. Sie lautet für unseren Fall:

$$(1,1) \quad \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) e^{-n(n+1)\sigma} = e^{\frac{\sigma}{4}} \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}(n+\frac{1}{2})^2}$$

Wie man ohne weiteres erkennt, stellt diese Formel die Differenz $S_s - S_a$ dar. Die rechte Seite der Gleichung konvergiert für große T, also kleine σ, außerordentlich schnell. Könnten wir jetzt die Summe $S_s + S_a$ in ähnlicher Weise umformen, so hätten wir die Möglichkeit, aus Summe und Differenz die Einzelsummen S_s und S_a selbst als für hohe Temperaturen gut konvergente Reihen anzugeben. Da die Summe jedoch keine derartige Umformung erlaubt, ist man hier auf die Mulhollandsche Entwicklung angewiesen:

$$(1,2) \quad S_s + S_a = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{12} + \frac{7}{480}\sigma + \cdots$$

Zur Darstellung der Differenz $S_s - S_a$ bei hohen Temperaturen, also kleinen σ-werten, genügen die ersten Glieder der rechten Seite von (1,1):

$$e^{\frac{\sigma}{4}} \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2} \left[e^{-\frac{\pi^2}{4\sigma}} - 3 e^{-\frac{9\pi^2}{4\sigma}} + \cdots \right]$$

Da die Exponentialfunktion von höherer Ordnung verschwindet als jede Potenz von 1/T gegen

Unendlich strebt, ist die Differenzsumme für hohe Temperaturen gleich Null, d.h. $S_s = S_a$ zu setzen; die Einzelsummen sind also nach (1,2) zu berechnen.

§ 2. Die Umformung von unendlichen Summen mit Hilfe der Transformationsformeln der Thetafunktionen.

Wir wollen zunächst die mathematischen Hilfsmittel bereitstellen, die wir zur Umformung der Zustandssummen benötigen und gehen aus von der Definition der Jakobischen Thetafunktion:

$$(2,1) \qquad \vartheta(z,q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n q^{n^2} e^{2niz}$$

Ist $|q| < 1$, so konvergiert die Reihe für beliebige Werte von z.

Statt einer nach ganzzahligen quadratischen Exponenten fortschreitenden Reihe, wie sie (2,1) darstellt, benötigen wir eine nach halbzahligen quadratischen Exponenten fortschreitende Reihe, da in den Zustandssummen der Summationsindex stets in der Form $(n+\frac{1}{2})^2 - \frac{1}{4}$ auftritt. Diese Reihe nennen wir in üblicher Bezeichnung ϑ_1.

$$(2,2) \qquad \vartheta_1(z,q) = \sum_{n\ \text{halbzahlig}} (-1)^n q^{n^2} e^{2niz} = -i \sum_{n\ \text{ganzzahlig}} (-1)^n q^{(n+\frac{1}{2})^2} e^{2(n+\frac{1}{2})iz}$$

Dabei ist im letzten Ausdruck $(-1)^{\frac{1}{2}}$ willkürlich $= -i$ gesetzt, um den Anschluß an die gebräuchliche Definition der Reihe ϑ_1 herzustellen.

Im Folgenden wollen wir uns nur noch mit ϑ_1 beschäftigen. Für diese Funktion geben wir die Transformationsformel an, die die mathematische Grundlage für unsere Rechnungen bildet. Sie lautet, wenn wir durch $q = e^{\pi i \tau}$ die neue Variable τ einführen [1]:

[1] S. Whittaker-Watson: A course of modern analysis, 4. Ausg. S. 474.

$$(2,3)\quad \vartheta_1(z|\tau) = -\frac{i}{\sqrt{-i\tau}}\, e^{\frac{z^2}{\pi i\tau}}\, \vartheta_1\left(-\frac{z}{\tau}\middle|-\frac{1}{\tau}\right)$$

oder ausgeschrieben

$$(2,4)\quad -i\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n e^{\pi i\tau(n+\frac{1}{2})^2+(2n+1)iz} = -\frac{1}{\sqrt{-i\tau}}\, e^{\frac{z^2}{\pi i\tau}}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n e^{\frac{\pi^2}{\pi i\tau}(n+\frac{1}{2})^2+(2n+1)\frac{\pi z}{\pi i\tau}}$$

Führen wir ein $\pi i\tau = -\sigma$ und schreiben die linke Seite von (2,4) in reeller Form, so geht nach Division durch den Faktor 2 (2,4) über in

$$(2,5)\quad \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma}\sin(2n+1)z = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n e^{-\frac{z^2}{\sigma}(n+\frac{1}{2}+\frac{\pi}{z})^2}$$

Diese Gleichung hat, als Funktion von σ betrachtet, die Eigenschaft, daß ihre linke Seite für große Werte von σ , und ihre rechte Seite für kleine Werte von σ außerordentlich rasch konvergiert; ebenso verhalten sich ihre Ableitungen nach σ oder z.

In den Zustandssummen kommt ein kontinuierlich variabler Parameter vor, die Temperatur T. Da, wie schon das Beispiel des Wasserstoffs zeigte, σ der Temperatur umgekehrt proportional ist, behalten wir σ als Parameter bei. Dagegen wählen wir für z spezielle feste Werte. Es ergibt sich beispielsweise aus (2,5) für $z = \frac{\pi}{2}$

$$(2,6)\quad \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma} = \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}n^2}$$

Durch geeignete Wahl der Variablen z und verschiedentliche Differentiation nach σ oder z oder nach beiden, ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit von Transformationsformeln.

Für die Anwendung auf unser Problem benötigen wir aus diesen Formeln eine gewisse Auswahl,

die wir jetzt angeben wollen:

Die Differentiation nach z ergibt aus (2,5):

$$(2,7)\quad \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma}(-1)^n(2n+1)\cos(2n+1)z = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n\left(\frac{z}{\pi}+n+\frac{1}{2}\right)e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}\left(\frac{z}{\pi}+n+\frac{1}{2}\right)^2}$$

Für die Werte $z = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{6}$ erhält man die Reihen, die durch U,V und W abgekürzt seien:

$$(2,8)\quad U = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n(2n+1)e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma} = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\sin(2n+1)\frac{\pi}{2}e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma} = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n(2n+1)e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}(n+\frac{1}{2})^2}$$

$$(2,9)\quad V = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma}\sin(2n+1)\frac{\pi}{3} = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n(n+\tfrac{2}{3})e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}(n+\frac{2}{3})^2}$$

$$(2,10)\quad W = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma}\sin(2n+1)\frac{\pi}{6} = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{3/2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n(n+\tfrac{5}{6})e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}(n+\frac{5}{6})^2}$$

Differenzieren wir Gl. (2,5) nach σ bei noch willkürlichem z, so entsteht

$$(2,11)\quad \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n(2n+1)^2e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma}\sin(2n+1)z = \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}(n+\frac{1}{2}+\frac{z}{\pi})^2}\left[\frac{2\pi^2}{\sigma}(n+\tfrac{1}{2}+\tfrac{z}{\pi})^2-1\right]$$

woraus wir für $z = \frac{\pi}{2}$ eine Reihe erhalten, die mit X bezeichnet sei

$$(2,12)\quad X = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)^2e^{-(n+\frac{1}{2})^2\sigma} = -\sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}}\sum_{n=-\infty}^{\infty}(-1)^n e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}n^2}\left[2\frac{\pi^2}{\sigma}n^2-1\right]$$

Diese 4 Reihen U,V,W und X reichen aus, um die Zustandssummen von Methan in eine Form zu bringen, die für hohe Temperaturen rasch konvergiert.

§ 3. Der Aufbau der Zustandssummen der verschiedenen Methane.

Ersetzt man beim Methanmolekül ein, zwei drei oder vier Wasserstoffatome durch das Wasserstoffisotop, so entstehen 5 verschiedene Methanarten CH_4, CD_4, CH_3D, CD_3H und CH_2D_2. Bei der Rotationsbewegung wären CH_4 und CD_4 als Kugelkreisel, CH_3D und CD_3H als symmetrische Kreisel und CH_2D_2 als unsymmetrischer Kreisel zu behandeln, wenn wir exakt rechnen wollten. Wir wollen aber für alle fünf Methane den Kugelkreisel zu Grunde legen, da die Hauptträgheitsmomente nicht sehr stark voneinander abweichen.

Die Quantentheorie des Kugelkreisels liefert eine $(2j + 1)$ -fache Entartung der j=ten Energiestufe mit dem Energieeigenwert $E_j = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} j(j+1)$----- wir wählen, um mit den in M durchgeführten Bezeichnungen im Einklang zu bleiben, als Rotationsquantenzahl den Buchstaben j -----. Wie wir beim Wasserstoff zu unterscheiden hatten zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen, wenn wir den Spin und Statistik der Wasserstoffkerne berücksichtigen, so müssen wir hier zwischen zwei bezw. drei Symmetriearten unterscheiden. Im ersten Falle bezeichnen wir die Symmetriearten mit I,II und nennen sie wie bei Wasserstoff in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit Ortho- und Paramodifikation. Im zweiten Falle wählen wir die Bezeichnung I,II,III und nennen sie wieder in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit Ortho-, Meta- und Paramodifikation. Der zweite Fall liegt vor bei CH_3D, CD_3H und CH_2D_2, der zweite bei CH_4 und CD_4

Wir wollen für das Folgende zunächst den zweiten Fall zu Grunde legen.

a) Die $(2j + 1)$ Eigenfunktionen j verteilen sich auf die drei Symmetriearten I, II und III

nach Massgabe von Rotationsgewichten p (i= I,II,III), für die jedenfalls gelten muß:

$$p_j^{I} + p_j^{II} + p_j^{III} = (2j+1)^2$$

p_j^i gibt die Zahl der Zustände der Modifikation i zur Energiestufe j an. Berücksichtigen wir noch den Spin der Wasserstoffkerne und seine verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten unter Beachtung der Statistik der Wasserstoffkerne, so erhöht sich diese Zahl um einen gewissen Faktor, den wir mit α_i (i=I, II,III) bezeichnen, und wir erhalten für das statistische Gewicht g_j^i des Niveaus j in der Modifikation i

$$g_j^i = \alpha_i p_j^i \qquad (3,1)$$

Die α_i gewinnen wir durch Vergleich unserer Gl.(3,1) mit M Gl. (9) und Gl. (8) bzw. (8a) und betonen bei dieser Gelegenheit, daß unsere α_i nicht mit den in M verwendeten Spingewichten q_i, die die Mischungsverhältnisse zwischen den einzelnen Modifikationen festlegen, identisch sind. Für die Zustandssumme der 3 Modifikationen erhalten wir nach dem Gesagten

$$Q_i = \sum_{j=0}^{\infty} g_j^i e^{-j(j+1)\sigma} = \alpha_i \sum_{j=0}^{\infty} p_j^i e^{-j(j+1)\sigma} \qquad i = I, II, III$$

mit der Abkürzung $\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}$

Die Rotationsgewichte p_j^i haben ihrerseits wieder eine gewisse Periodizität, die besonders dann zu Tage tritt, wenn wir sie, wie es Renner (l.c.) für den Fall des CH_4 getan hat, in folgender Form anschreiben:

$$p_j^i = (2j+1) r_j^i \qquad (3,2)$$

Die Werte der durch (3,2) eingeführten Koeffizienten r_j^i haben die Eigenschaft, daß sie sich nach einem gewissen Modul m (bei CH ist m = 6) wiederholen.

Durch Angabe der Modulkoeffizienten r_j^i sind nunmehr die Rotationsgewichte g_j^i bestimmt:

$$(3,3) \qquad g_j^i = \alpha_i (2j+1) r_j^i$$

Die sich für CH_4 und CD_4 ergebenden Werte von α_i , q_i , r_j^i sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

b) Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse im Falle nur zweier Symmetriearten I und II. Der Index i durchläuft dann statt drei nur zwei Werte.

Der unsymmetrische Kreisel CH_2D_2 ist bereits von M a u e (l.c.) als Kugelkreisel mit einem mittleren Trägheitsmoment berechnet worden, das sich als geometrisches Mittel aus den drei Hauptträgheitsmomenten (A:B:C= 5:7:6) ergibt:

$$\sqrt[3]{ABC} = \sqrt[3]{\tfrac{35}{36}}\, C = 0{,}991\, C \qquad C = \tfrac{3}{2} J$$

wo J = Trägheitsmoment des CH_4.

Die Rotationsgewichte g_j^i lassen sich hier wieder in der Form (3,1) schreiben, wobei die α_i durch Vergleich mit Formel (17 M) und die das Mischungsverhältnis bestimmenden Spingewichte q_i aus Formel (8d M) zu entnehmen sind.

Die beiden symmetrischen Kreisel CH_3D und CD_3H lassen sich exakt nach der Quantentheorie des symmetrischen Kreisels behandeln und haben Zustandssummen von folgender Bauart :

$$(3,4) \qquad Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sum_{\tau=-j}^{j} e^{-\tau^2 \beta \sigma} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) r_j\, e^{-j(j+1)\sigma}$$

wenn $r_j = \sum e^{-\tau^2 \beta \sigma}$ gesetzt wird. Die Größe β steht mit den Hauptträgheitsmomenten in dem einfachen Zusammenhang : $\beta = \frac{A}{C} - 1$.

Von der Summe (3,4) gehören die durch 3 teilbaren τ= Werte zur Paramodifikation Q_I ,

die übrigen zur Orthomodifikation $Q_{\underline{II}}$ (M a u e, l.c.). Es gilt also jedenfalls

$$Q = Q_I + Q_{\underline{II}} \qquad \text{also somit auch}$$

$$(3,5) \qquad r_j = r_j^{\,I} + r_j^{\,\underline{II}}$$

Hier müssen wir bei exakter Behandlung auf ϑ-Methode verzichten, denn die Summen Q_I bzw. $Q_{\underline{II}}$ erlauben keine Darstellung vermittels Thetafunktionen. Die Anwendung der Eulerschen Summenformel ist zwar prinzipiell möglich, liefert aber nur einigermassen brauchbare Werte, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, bei denen der Endwert 3/2 R nahezu erreicht ist. Falls der symmetrische Kreisel nur wenig vom Kugelkreisel abweicht, ist $\beta = \frac{A}{C} - 1$ eine sehr kleine Zahl. Daher können wir die Exponentialfunktion $e^{-\tau\beta\sigma}$ insbesondere für hohe Temperaturen, also kleine σ, durch 1 ersetzen und erhalten für die Summe (3,4)

$$(3,5) \qquad Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\sigma} \qquad \text{also} \quad r_j = 2j+1$$

Die Grösse $r_j^{\,I}$ ist nun ein Gewichtsfaktor, der aus $\sum e^{-\tau\beta\sigma}$ hervorgeht, wenn man nur die durch 3 teilbaren τ-Werte berücksichtigt und die Exponentialfunktion gegen 1 gehen läßt. Er nimmt also für j=0,1,2 den Wert 1 an, für j=3,4,5 den Wert 3, allgemein für 3j, 3j+1, 3j+2 den Wert 2j+1. Die $r_j^{\,I}$ sind somit bestimmt, die $r_j^{\,\underline{II}}$ ergeben sich aus der Beziehung : $r_j = 2j+1 = r_j^{\,\underline{II}} + r_j^{\,I}$, während wir die q_i aus den Formeln (8b M) und (8c M) entnehmen.

In der folgenden Tabelle sind für sämtliche Methane und deren verschiedenen Modifikationen die Koeffizienten α_i und die Modulkoeffizienten $r_j^{\,i}$ angeführt, die die Zustandssummen eindeutig bestimmen :

$$Q = \alpha_i \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, r_j^{\,i}\, e^{-j(j+1)\sigma}$$

Die Spingewichte q_i geben das Mischungsverhältnis der einzelnen Modifikationen an.

	α_I	α_{II}	α_{III}	q_I	q_{II}	q_{III}
CH_4	5	1	1	5	9	2
CD_4	15	6	6	15	54	12

Diese r_j^i sind für CH_4 und CD_4 dieselben.

n_j^I	n_j^{II}	n_j^{III}	
$\frac{j+6}{6}$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{j}{3}$	$j=0 \pmod 6$
$\frac{j-1}{6}$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j-1}{3}$	$j=1 \pmod 6$
$\frac{j-2}{6}$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{j+4}{3}$	$j=2 \pmod 6$
$\frac{j+3}{6}$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j-3}{3}$	$j=3 \pmod 6$
$\frac{j+2}{6}$	$\frac{3j}{2}$	$\frac{j+2}{3}$	$j=4 \pmod 6$
$\frac{j-5}{6}$	$\frac{3j+3}{2}$	$\frac{j+1}{3}$	$j=5 \pmod 6$

$2^1{}_2$

α_I	α_{II}	q_I	q_{II}
1	1	15	21

n_j^I	n_j^{II}	
$j+1$	j	$j=0 \pmod 2$
j	$j+1$	$j=1 \pmod 2$

	α_I	α_{II}	q_I	q_{II}
CH_3D	4	2	4	4
CD_3H	11	8	11	16

n_j^I	
$\frac{2j+3}{3}$	$j=0 \pmod 3$
$\frac{2j+1}{3}$	$j=1 \pmod 3$
$\frac{2j-1}{3}$	$j=2 \pmod 3$

Die r_j^I sind für CH_3D und CD_3H dieselben.
$r_j^{\bar{I}} = 2j+1 - r_j^I$.

Zustandssummen der durch (3,4) beschriebenen Art wurden schon von Miss V i n e y (l.c.) und Louis L. K a s s e l (Journal of chem. physics, vol 1, S. 576, 1933) zu Berechnungen an Kohlenmonoxyd verwendet. Zur Berechnung dient die Eulersche Summenformel, die eine Potenzreihenentwicklung der Summe nach σ ergibt, wobei das Verhältnis der Trägheitsmomente $\frac{C}{A}$ als Parameter eingeht.

§ 4. Die Rückführung der Zustandssummen auf eine Summe von transformierbaren Grundtypen.

Wir hatten im letzten Paragraphen gesehen, daß sich die Zustandssummen alle auf die Form bringen lassen:

$$Q_i = \alpha_i \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) r_j^{\,i} e^{-j(j+1)\sigma}$$

Die $r_j^{\,i}$ sind dabei Koeffizienten, die sich in Abhängigkeit von j nach einem gewissen Modul m wiederholen. Nun wollen wir zeigen, daß sich diese $r_j^{\,i}$ durch Aufspaltung in zwei Bestandteile zerlegen lassen derart, daß die Zustandssumme durch die in § 2 angegebenen Abkürzungen U,V,W,X ausdrückbar ist.

Wir beginnen mit dem CH_4 und untersuchen zunächst die Metasumme Q_I.

Spalten wir die in § 3 angegebenen $r_j^{\,I}$ in folgender Form auf

$$\begin{aligned}
&\tfrac{j+6}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} + \tfrac{11}{12} \text{ f. } j=0 \pmod 6 \qquad \tfrac{j+3}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} + \tfrac{5}{12} \text{ f. } j=3 \pmod 6 \\
(4,1)\quad &\tfrac{j-1}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} - \tfrac{3}{12} \text{ " } j=1 \text{ (")} \qquad \tfrac{j+2}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} + \tfrac{3}{12} \text{ " } j=4 \text{ (")} \\
&\tfrac{j-2}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} - \tfrac{5}{12} \text{ " } j=2 \text{ (")} \qquad \tfrac{j-5}{6} = (2j+1)\tfrac{1}{12} - \tfrac{11}{12} \text{ " } j=5 \text{ (")}
\end{aligned}$$

so sehen wir, daß Q_I in zwei Teile zerfällt, deren erster bis auf einen konstanten Faktor die Form hat $\sum(2j+1)^2 e^{-i(j+1)\sigma}$ und sich also nach Gl (2,12) umformen läßt. Der zweite Teil kann aber auch in eine Form gebracht werden, die einer entsprechenden Behandlung zugänglich ist:

Da die zweiten Summanden in den Ausdrücken auf der rechten Seite von (4,1) für r_j^I eine mit dem Modul 6 periodische Zahlenfolge bilden, so können wir versuchen, diese Zahlenfolge durch folgenden, mit dem Modul 6 periodischen Ansatz darzustellen:

$$\beta_1 \sin(2j+1)\frac{\pi}{6} + \beta_2 \sin(2j+1)\frac{\pi}{3} + \beta_3 \sin(2j+1)\frac{\pi}{2}$$

Die β_n bestimmen sich daraus, daß für j=0,1,2 die Werte $\frac{11}{12}$, $-\frac{3}{12}$ und $-\frac{5}{12}$ resultieren sollen, also:

$$\frac{11}{12} = \beta_1 \cdot \frac{1}{2} + \beta_2 \frac{\sqrt{3}}{2} + \beta_3 \cdot 1$$
$$-\frac{3}{12} = \beta_1 \cdot 1 + \beta_2 \cdot 0 - \beta_3 \cdot 1$$
$$-\frac{5}{12} = \beta_1 \cdot \frac{1}{2} - \beta_2 \frac{\sqrt{3}}{2} + \beta_3 \cdot 1$$

Das Gleichungssystem liefert für die β_n die Werte $\beta_1=0$, $\beta_2=\frac{4}{3\sqrt{3}}$, $\beta_3=\frac{1}{4}$. Der obige Ansatz gibt mit den so erhaltenen β_n auch die für j=3,4,5 zu fordernden Werte wieder, nämlich $\frac{5}{12}$, $\frac{3}{12}$, $-\frac{11}{12}$.

Mit dem in Tabelle 1 angeführten Wert für α_I schreibt sich die Summe Q_I somit:

$$Q_I = 5\left\{\frac{1}{12}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)^2 e^{-i(j+1)\sigma} + \frac{4}{3\sqrt{3}}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-i(j+1)\sigma}\sin(2j+1)\frac{\pi}{3} + \frac{1}{4}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-i(j+1)\sigma}\sin(2j+1)\frac{\pi}{2}\right\}$$

bzw., wenn wir die in § 2 eingeführten Abkürzungen verwenden:

$$(4,2)\quad Q_I = 5\left\{\frac{1}{12}X + \frac{4}{3\sqrt{3}}Y + \frac{1}{4}U\right\}e^{\frac{\sigma}{4}}$$

Entsprechend lassen sich die Modulkoeffizienten r_j^{II} der Orthosumme Q_{II} zerlegen :

$$\frac{3j}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \quad \text{f. } j = 0 \pmod 6 \qquad \frac{3j+3}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} + \frac{3}{4} \quad \text{f. } j = 3 \pmod 6$$

$$\frac{3j+3}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} + \frac{3}{4} \quad \text{„ } j = 1 \text{ („)} \qquad \frac{3j}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \quad \text{„ } j = 4 \text{ („)}$$

(4,3)

$$\frac{3j}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \quad \text{„ } j = 2 \text{ („)} \qquad \frac{3j+3}{2} = (2j+1)\frac{3}{4} + \frac{3}{4} \quad \text{„ } j = 5 \text{ („)}$$

Die durch die zweiten Summanden gebildete Folge nimmt zwei verschiedene Werte an, die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden und demnach durch ein einziges Glied wiedergegeben werden können: $-\frac{3}{4} \sin (2j+1)\frac{\pi}{2}$

Es wird also (mit den Abkürzungen aus § 2):

$$(4,4) \qquad Q_{II} = \frac{3}{4} c^{\frac{\sigma}{4}} \{X - U\}$$

Bei der Parasumme Q_{III} hat die durch die Aufspaltung hervorgehende Zahlenfolge der zweiten Summanden

$$\frac{j}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} - \frac{1}{6} \quad \text{f. } j = 0 \pmod 6 \qquad \frac{j-3}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} - \frac{7}{6} \quad \text{f. } j = 3 \pmod 6$$

$$\frac{j-1}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} - \frac{3}{6} \quad \text{„ } j = 1 \text{ („)} \qquad \frac{j+2}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} + \frac{3}{6} \quad \text{„ } j = 4 \text{ („)}$$

$$(4,5) \qquad \frac{j+4}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} + \frac{7}{6} \quad \text{„ } j = 2 \text{ („)} \qquad \frac{j+1}{3} = (2j+1)\frac{1}{6} + \frac{1}{6} \quad \text{„ } j = 5 \text{ („)}$$

wiederum die Periode 6, sodaß wir wie früher zu dem Ansatz gelangen :

$$\beta_1 \sin (2j+1)\frac{\pi}{6} + \beta_2 \sin (2j+1)\frac{\pi}{3} + \beta_3 \sin (2j+1)\frac{\pi}{2}$$

Für j = 0, 1, 2, 3, ...5 soll diese Reihe die Zahlenfolge der zweiten Summanden von (4,5) wiedergeben. Daher finden wir :

$$\beta_1 = 0 \qquad \beta_2 = \frac{4}{3\sqrt{3}} \qquad \beta_3 = \frac{1}{2}$$

womit die Parasumme die Gestalt annimmt:

$$(4,6) \qquad Q_{III} = \frac{1}{6} c^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - \frac{4}{3\sqrt{3}} V + \frac{1}{2} U \right\}$$

Die Rückführung der Zustandssummen von CD_4 auf die transformierbaren Grundtypen ist hiermit auch schon erledigt; denn die Zustandssummen unterscheiden sich, abgesehen vom doppelten Trägheitsmoment nur durch die Gewichte α_i und die das Mischungsverhältnis bedingenden Spingewichte q_i.

Mit den Werten aus Tabelle 1 finden wir also:

$$(4,7)\qquad \begin{aligned} Q_{\underline{I}} &= 15\, e^{\frac{\sigma}{4}}\left\{\tfrac{1}{12}X + \tfrac{4}{3\sqrt{3}}V + \tfrac{1}{4}U\right\} \\ Q_{\underline{II}} &= \tfrac{9}{2}\, e^{\frac{\sigma}{4}}\left\{X - U\right\} \\ Q_{\underline{III}} &= e^{\frac{\sigma}{4}}\left\{X - \tfrac{4}{3\sqrt{3}}V + \tfrac{1}{2}U\right\} \end{aligned}$$

Bei CH_2D_2 lauten die Modulkoeffizienten der Parasumme : j+1 für j=0 (mod 2) und j für j=1 (mod 2). Sie lassen sich in folgender Form aufspalten:

$$(4,8)\qquad \begin{aligned} j+1 &= (2j+1)\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \qquad \text{für } j=0\ (mod\ 2) \\ j &= (2j+1)\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} \qquad \text{“ } j=1\ (mod\ 2) \end{aligned}$$

Um daher die Folge der zweiten Summanden wiederzugeben, genügt ein einziges Glied $\frac{1}{2}\sin(2j+1)\frac{\pi}{2}$. Es lautet demnach die Parasumme, wenn wir den Wert für $\alpha_{\underline{I}}$ einsetzen :

$$(4,9)\qquad Q_{\underline{I}} = \tfrac{15}{2}\, e^{\frac{\sigma}{4}}\left\{X + U\right\}$$

Die Orthosumme $Q_{\underline{II}}$ besitzt die Modulkoeffizienten

$$(4,10)\qquad \begin{aligned} j &= (2j+1)\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} \\ j+1 &= (2j+1)\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \end{aligned}$$

Wie bei $Q_{\underline{I}}$ genügt ein einziges Glied zur Wiedergabe der zweiten Zahlenfolge, das aber im Gegensatz zu vorhin das umgekehrte Vorzeichen annimmt : $-\frac{1}{2}\sin(2j+1)\frac{\pi}{2}$

Die Orthosumme ist also mit $\alpha_{II} = 21$:

$$(4,11) \qquad Q_{II} = \frac{21}{2} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - U \right\}$$

Bei CH_3D und CD_3H lauten die r_j^I in aufgespaltener Form:

$$(4,12) \qquad \begin{aligned} \frac{2j+3}{3} &= (2j+1)\frac{1}{3} + \frac{2}{3} && j = 0 \pmod 3 \\ \frac{2j+1}{3} &= (2j+1)\frac{1}{3} + 0 && j = 1 \pmod 3 \\ \frac{2j-1}{3} &= (2j+1)\frac{1}{3} - \frac{2}{3} && j = 2 \pmod 3 \end{aligned}$$

Um die Folge der zweiten Summanden wiederzugeben, genügt wieder ein einziges Glied: $\frac{4}{3\sqrt{3}} \sin(2j+1)\frac{\pi}{3}$. Wir finden also für die Summe Q_I

$$Q_I = \frac{1}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X + \frac{4}{3\sqrt{3}} V \right\} ,$$

Da nach den Ausführungen in § 3 die Summe Q_{II} die Summe Q_I zu Q ergänzt, ergibt sich

$$Q_{II} = Q - Q_I = e^{\frac{\sigma}{4}} X - \frac{1}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - \frac{4}{\sqrt{3}} V \right\} = \frac{2}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - \frac{2}{\sqrt{3}} V \right\}$$

Die Hinzufügung der Gewichte α_i liefert nun die Zustandssummen der Modifikationen von CH_3D und CD_3H:

$$(4,13) \qquad \begin{aligned} \text{Parasumme } Q_I &= \frac{4}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X + \frac{4}{\sqrt{3}} V \right\} \\ \text{Orthosumme } Q_{II} &= \frac{4}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - \frac{2}{\sqrt{3}} V \right\} \end{aligned} \quad \text{für } CH_3D$$

$$\begin{aligned} \text{Parasumme } Q_I &= \frac{11}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X + \frac{4}{\sqrt{3}} V \right\} \\ \text{Orthosumme } Q_{II} &= \frac{16}{3} e^{\frac{\sigma}{4}} \left\{ X - \frac{2}{\sqrt{3}} V \right\} \end{aligned} \quad \text{für } CD_3H$$

§ 5. Die Berechnung der spezifischen Wärme von CH_4 mittels der transformierten Reihen.

An Hand von CH_4 als Beispiel machen wir nunmehr einige Bemerkungen über die Berechnung der spezifischen Wärme. Sie ist wie bei Wasserstoff für jede Modifikation (I,II,III) getrennt zu berechnen. Nachträglich sind dann diese einzelnen spezifischen Wärmen c_i (i=I, II, III) im Verhältnis der Häufigkeit der Modifikationen, die mit den Spingewichten q_i identisch sind, zu mischen. Dieses Mischungsverhältnis beträgt bei CH_4 5:9:2. Wir haben also für die spezifische Wärme des Gemisches

$$c = \frac{5c_I + 9c_{II} + 2c_{III}}{16}$$

Zur Beantwortung der Frage, welchen Verlauf die Rotationswärme haben würde, wenn die Übergangsverbote zwischen den drei Gasarten aufgehoben wären (Interkombinations- oder Gleichgewichtskurve), müssen wir von einer Zustandssumme ausgehen, die sich additiv aus den Q_i zusammensetzt:

$$Q = Q_I + Q_{II} + Q_{III}$$

Die spezifische Wärme berechnet sich dann in gleicher Weise aus Q wie die c_i aus den Q_i.

Wir gehen nun auf einige Fragen der praktischen Rechnung ein, die den Übergang von der Zustandssumme zur spezifischen Wärme betreffen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Einführung gewisser Abkürzungen, die sich als bequem erweisen, wenn die Zustandssummen in der besonderen in § 4 gewonnenen Form gegeben sind. Als Beispiel betrachten wir den Übergang von Q_I zu c_I.

Wir hatten für die Zustandssumme Q_I von CH_4 in § 4 gefunden

$$Q_I = 5e^{\frac{\varepsilon}{4}}\left\{\frac{1}{12}X + \frac{4}{3\sqrt{3}}V + \frac{1}{4}U\right\}$$

Setzen wir für X, V und U die rechten Seiten der in § 2 abgeleiteten Summen ein und benützen die Abkürzung $\sigma = \frac{\pi^2}{\varsigma}$, so geht Q_I über in :

$$(5,1)\quad Q_I = 5\,e^{\frac{\pi^2}{4\varsigma}}\left(\frac{\varsigma}{\pi}\right)^{3/2}\left\{\frac{1}{12\pi}\sum_{j=-\infty}^{\infty}(-1)^j(1-2\varsigma j^2)e^{-\varsigma j^2}+\frac{4}{3\sqrt{3}}\sum_{j=-\infty}^{\infty}(-1)^j(j+\tfrac{1}{3})e^{-\varsigma(j+\frac{1}{3})^2}\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\sum_{j=0}^{\infty}(-1)^j(j+\tfrac{1}{2})e^{-\varsigma(j+\frac{1}{2})^2}\right\}$$

Da $\sigma \sim \frac{1}{T}$, also $\varsigma \sim T$, so ist es zweckmäßig, auch bei der Formel für die molare spezifische Wärme

$$(5,2)\quad \frac{C_I}{R} = \sigma^2\frac{d^2}{d\sigma^2}\ln Q_I$$

die Differentiation nach σ durch eine Differentiation nach ς zu ersetzen; dies liefert :

$$(5,3)\quad \frac{C_I}{R} = \frac{d}{d\varsigma}\left(\varsigma^2\frac{d}{d\varsigma}\ln Q_I\right)$$

Angewandt auf Formel (5,1) in der die geschweifte Klammer durch P abgekürzt sei, ergibt sich

$$\ln Q_I = \frac{\pi^2}{4\varsigma}+\frac{3}{2}\ln\varsigma+\ln P+\text{const}$$

Durch Differentiation nach ς entsteht hieraus

$$\frac{d}{d\varsigma}\ln Q_I = -\frac{\pi^2}{4\varsigma^2}+\frac{3}{2\varsigma}+\frac{P'}{P} \qquad P' = \frac{dP}{d\varsigma}$$

und die spezifische Wärme wird schliesslich ein einfacher Ausdruck, in dem der Grenzwert 3/2 R schon als Summenglied auftritt

$$(5,4)\quad C_I = \left\{\frac{3}{1}+\frac{\varsigma^2PP''+\varsigma P'(2P-\varsigma P')}{P^2}\right\}R$$

Nach dem hier angegebenen Rechnungsgang wurden die spezifischen Wärmen sämtlicher Methane berechnet; ihr Temperaturverlauf ist aus den am Ende der Arbeit aufgeführten Tabellen ersichtlich.

6. Exakte Methode zur Umformung der Zustandssummen des symmetrischen Kreisels.

Wir wollen versuchen, die in den früheren Paragraphen angewendete Näherungsmethode, den symmetrischen Kreisel als Kugelkreisel zu behandeln, durch eine exakte zu ersetzen.

Eine Möglichkeit hierfür scheint durch die Eulersche Summenformel gegeben zu sein, durch die sich eine unendliche Summe approximieren läßt. Da jedoch die Eulersche Formel in ihrem Erfolg im Verhältnis zur Umständlichkeit der Rechnungen sehr gering ist, sollen die Entwicklungen nur kurz gestreift werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Lösung beruht auf einer Entwicklung vom Kugelkreisel her, bei der also die Näherungslösung möglichst auch aus einer Reihe mit Thetafunktionen bestehen sollte. Es treten hier aber dieselben Schwierigkeiten auf wie bei der Behandlung des Wasserstoffes; von zwei Summen läßt sich die eine zwar mit Thetafunktionen umformen, die andere ergibt eine Potenzreihenentwicklung.

Da die Entwicklungen in gleicher Weise für CH_3D und CD_3H gelten, genügt es, den Fall von CH_3D bei hohen Temperaturen zu betrachten.

Die Zustandssumme hat den in Formel (3,4) auftretenden Charakter :

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sum_{\tau=-j}^{j} e^{-\tau^2\beta\sigma} \qquad (3,4)$$

Wenn wir uns mit der Parasumme Q_I allein beschäftigen wollen, so dürfen wir in (3,4) nur die durch den Faktor 3 teilbaren τ-Werte zur Summe zählen. Zu je drei aufeinanderfolgenden τ-Werten trägt die Summe $\sum e^{-\tau^2\beta\sigma}$ stets denselben Faktor bei; wir können daher Q_I in drei Einzelsummen zerlegen, wovon die

eine nur die Werte j=0 (mod 3), die anderen j=1 (mod 3) bzw. j=2 (mod 3) umfasst, und kommen so zur Darstellung:

$$(6,1)\quad Q_I = \sum_{j=0}^{\infty}\left\{(6j+1)e^{-3j(3j+1)\sigma} + (6j+3)e^{-(3j+1)(3j+2)\sigma} + (6j+5)e^{-(3j+2)(3j+3)\sigma}\right\}\sum_{\tau=j}^{\infty} e^{-g_\tau\beta\sigma}$$

Die Summe Q_I entsteht wieder einfach durch Differenzbildung:

$$Q_{II} = Q - Q_I .$$

Auf diese Summen Q und Q_I ist jetzt die Eulersche Formel anzuwenden, welche lautet :

$$\sum_{j=0}^{n} f(j) = \int_0^n f(x)dx + \frac{1}{2}\left[f(n)-f(0)\right] + \frac{B_1}{2!}\left[f'(n)-f'(0)\right] - \frac{B_2}{4!}\left[f^{(3)}(n) - f^{(3)}(0)\right] \pm \dots \quad 1)$$

B_i bedeuten die Bernoullischen Zahlen

$$B_1 = \frac{1}{6}\ ,\ B_2 = \frac{1}{30}\ ,\ B_3 = \frac{1}{42}\ ,\ B_4 = \frac{1}{30}\ ,\ B_5 = \frac{5}{66} \dots$$

Durch zweimalige Anwendung dieser Formel auf die Funktionen $(2j+1)e^{-j(j+1)\sigma}$ bzw. $e^{-\tau^2\beta\sigma}$ erhält man durch die verschiedentliche Differentiation Potenzen von σ , deren geeignete Zusammenfassung die Zustandssumme Q als Potenzreihe liefert. Entsprechend wird, um Q_I zu erhalten, die Formel auf die Funktionen $(6j+1)e^{-3j(3j+1)\sigma}$ usw. angewendet. Berücksichtigt man noch die durch Spin und Statistik gegebenen Faktoren, also die verschiedenen Werte von α_i , so erhält man für die Zustandssummen

$$(6,2)\quad \begin{aligned} Q_I &= \sigma^{-3/2}(2{,}02 + 0{,}50\,\sigma + 0{,}08\,\sigma^2 \pm \dots) \\ Q_{II} &= \sigma^{-3/2}(2{,}02 + 0{,}50\,\sigma - 12{,}1\,\sigma^2 \pm \dots) \end{aligned}$$

Diese können aber nur dazu dienen, das asymptotische Verhalten zu untersuchen; die Koeffizienten wachsen

---

1) s. z.B. Bieberbach, Funktionentheorie.

nämlich sehr schnell an und verhindern so die Konvergenz der Reihe.

Wir hatten bei der Behandlung als Kugelkreisel in der Summe (3,4) die Summation über τ einfach durch den Faktor 2j+1 ersetzt, der sich ergibt, wenn man die Exponentialfunktion nach β entwickelt und nur das konstante Glied berücksichtigt. Man könnte nun daran denken, um vom Kugelkreisel her zu entwickeln, noch das nächste Glied in Rechnung zu setzen. Wir haben also:

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sum_{\tau=-j}^{j} (1-\tau^2\beta\sigma)$$

$$= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\sigma} - \beta\sigma \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sum_{\tau=-j}^{j} \tau^2$$

Die Summe über τ^2 lässt sich durch einen geschlossenen Ausdruck darstellen

$$\sum_{\tau=-j}^{j} \tau^2 = 2 \sum_{0}^{j} \tau^2 = 2 \frac{j(j+1)(2j+1)}{6} = \frac{1}{3} j(j+1)(2j+1)$$

Somit wird die Summe

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\sigma} + \frac{1}{3}\beta\sigma \frac{d}{d\sigma} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\sigma} = \left(1 + \frac{1}{3}\beta\sigma \frac{d}{d\sigma}\right) X$$

wenn wir die Abkürzung aus § 2 verwenden.

Es zeigt sich aber, daß sich die Summe Q_I nicht auf eine ähnliche Weise behandeln läßt; man ist vielmehr hier wie beim Beispiel des Wasserstoffes wieder auf eine Potenzreihenentwicklung angewiesen, deren Resultate, wie die Anwendung der Eulerschen Summenformel zeigte, wenig erfreulich sind.

§ 7. Die Zustandssummen der verschiedenen Methane in transformierter Form.

Die in diesem Paragraphen zusammengestellten Zustandssummen sind Reihen, die von hohen Temperaturen T her die Zustandssummen wiedergeben und deren Summenglieder nach $e^{-const.T}$ fortschreiten. Im Gegensetz hierzu stehen die untransformierten Reihen, deren Summenglieder die Form haben : $e^{-\frac{const}{T}}$, also von tiefen Temperaturen her die Zustandssummen wiedergeben. Berechnet man sich beispielsweise aus diesen Reihen die spezifische Wärme, deren Abweichungen vom 3/2 R-Gesetz in dem Temperaturgebiet von 0 bis 50° abs. liegen, so ist, wenn man von den untransformierten Reihen ausgeht, wie es M a u e (l.c.) durchführt, eine sehr große Zahl von Summengliedern zu berücksichtigen, um den Verlauf der spezifischen Wärme richtig wiederzugeben. Verwendet man dagegen die transformierten Reihen, so zeigt sich, daß schon bei Verwendung nur weniger Summenglieder der gesamte Temperaturverlauf fast vollständig im Gültigkeitsbereich der transformierten Reihen liegt.

Benutzt man wie in den früheren theoretischen Arbeiten (l.c.) den Wert von D i c k i n s o n, D i l l o n und R a s e t t i für das Trägheitsmoment des CH_4, so ergibt sich für σ der Wert $\sigma=\frac{768}{T}$. Berechnet man sich nun mit diesem Wert für das Trägheitsmoment aus den transformierten Reihen die spezifische Wärme, so zeigt sich, daß bei einer Temperatur von etwa 4° abs., wenn man sich mit einer Genauigkeit von 1 % begnügt, nur acht

---

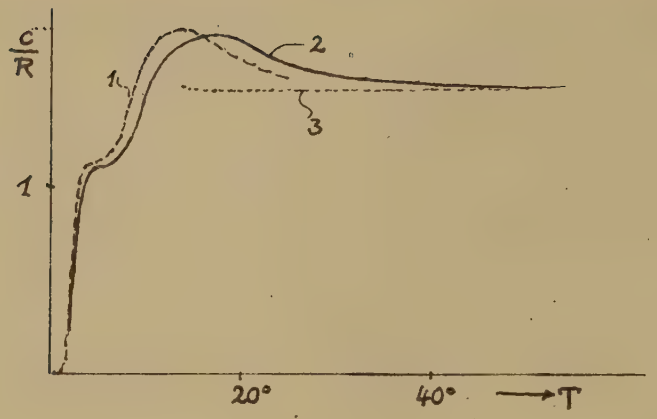
1) Dickinson, Dillon und Rasetti Phys. Rev.34. S. 582 1929

Summenglieder nötig sind, um Übereinstimmung mit den in M berechneten Werten zu erhalten (vergl. die dortige Abb. 1).

Um dieses merkwürdige Verhalten zu verstehen, wollen wir uns einmal überlegen, in welchem Temperaturgebiet etwa die Stelle "gleichguter Konvergenz" der beiden Reihen liegt. Dies läßt sich ungefähr abschätzen:

Die untransformierten Reihen schreiten nach $e^{-\sigma}$ fort, die transformierten nach $e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}}$. Nehmen wir an, daß für die Stelle gleichguter Konvergenz die Summenglieder von derselben Größenordnung werden sollen, so haben wir zu setzen $e^{-\sigma} = e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}}$. Daraus ergibt sich $\sigma = \pi$. Das bedeutet, daß bei CH_4 (mit $\sigma = \frac{T_{68}}{T}$) die "Vergleichstemperatur" etwa 2^0 abs. beträgt; d.h. daß man mit den transformierten Reihen praktisch das ganze interessierende Temperaturgebiet beherrscht.

Bevor die Zustandssummen in ihrer transformierten Form angegeben werden, soll anhand einer Figur die spezifische Wärme eines Methangases (CD_3H) erörtert werden, das exakt von M a u e von tiefen Temperaturen her und von uns unter Zugrundelegung des Kugelkreisels mit einer Zustandssumme von 8 Summengliedern berechnet wurde. Zum Vergleich ist noch die durch Potenzreihenentwicklung nach der Eulerschen Formel erhaltene spezifische Wärme eingetragen, die, wie schon erwähnt, aber nur den asymptotischen Verlauf wiedergibt und somit für die übrigen Temperaturgebiete keinen Anspruch auf Genauigkeit haben darf.



Spezifische Wärme von CD_3H.
1. Exakte Kurve.
2. Näherung mittels Kugelkreisel.
3. Asymptotische Darstellung.

Die Verschiebung der unter Zugrundelegung des Kugelkreisels erhaltene Kurve gegenüber der exakt von Maue berechneten ist dadurch bedingt, daß in der Entwicklung von $\sum e^{-r/\beta\sigma}$ nur das erste Glied berücksichtigt wurde.

Zusammenstellung der Zustandssummen:

1. CH_4

Metasumme:

$$Q_I = T^{3/2} e^{\frac{1,92}{T}} 0,0347 \left\{1 + 9,74 e^{-0,143T} + 9,43 e^{-0,321T} + 19,35 e^{-0,571T} + 2(2,57T-1) e^{-1,285T} - 39,0 e^{-2,28T} - 28,25 e^{-2,89T} \pm \ldots \right\}$$

Orthosumme:

$$Q_{II} = T^{3/2} e^{\frac{1,92}{T}} 0,0625 \left\{1 - 3,14 e^{-0,321T} + (2,57T-1) e^{-1,285T} + 9,43 e^{-2,89T} \pm \ldots \right\}$$

Parasumme:

$$Q_{III} = T^{3/2} e^{\frac{1,92}{T}} 0,0139 \left\{1 - 4,84 e^{-1,43T} + 9,43 e^{-0,321T} - 9,67 e^{-0,571T} + 2(2,57T-1) e^{-1,285T} + 19,35 e^{-2,28T} - 28,25 e^{-2,89T} \pm \ldots \right\}$$

Interkombinationssumme:

$$Q = \sum_{i=1}^{3} Q_i = T^{3/2} e^{\frac{1,92}{T}} 0,111 \left\{1 + 2,42 e^{-0,143T} + 0,36 e^{-0,321T} + 4,84 e^{-0,571T} + 2(2,57T-1) e^{-1,285T} - 4,00 e^{-2,28T} - 7,08 e^{-2,89T} \pm \ldots \right\}$$

Mischverhältnis Meta: Ortho : Para = 5: 9: 2

2. CF_4

Metasumme:

$$Q_I = T^{3/2} e^{\frac{0,96}{T}} 0,294 \left\{1 + 9,68 e^{-0,286T} + 9,44 e^{-0,643T} + 19,35 e^{-1,142T} + 2(5,14T-1) e^{-2,57T} - 38,8 e^{-4,57T} - 28,25 e^{-5,78T} \pm \ldots \right\}$$

Orthosumme:

$$Q_{II} = T^{3/2} e^{\frac{0,96}{T}} 1,06 \left\{1 - 3,14 e^{-0,643T} + (5,14T-1) e^{-2,57T} + 9,44 e^{-5,78T} \pm \ldots \right\}$$

Parasumme :

$$Q_{III} = T^{3/2} e^{\frac{0,96}{T}} 0,236 \left\{ 1 - 4,84 e^{-0,286T} + 9,44 e^{-0,643T} - 9,68 e^{-1,14T} + 2(5,14T-1) e^{-2,57T} + 19,4 e^{-4,57T} - 28,3 e^{-5,78T} \pm .. \right\}$$

Interkombinationssumme:

$$Q = \sum Q_i = T^{3/2} e^{\frac{0,96}{T}} 1,59 \left\{ 1 + 0,358 e^{-0,256T} + 1,05 e^{-0,643T} + 0,717 e^{-1,14T} + 2(5,14T-1) e^{-2,57T} - 1,43 e^{-4,57T} - 3,14 e^{-5,78T} \pm .. \right\}$$

Meta: Ortho: Para = 15 : 54 : 12

3. CH_2D_2.

Parasumme:

$$Q_I = T^{3/2} e^{\frac{1,29}{T}} 0,678 \left\{ 1 + 3,14 e^{-0,48T} + 2(3,82T-1) e^{-1,91T} - 9,44 e^{-4,30T} \pm \right\}$$

Orthosumme:

$$Q_{II} = T^{3/2} e^{\frac{1,29}{T}} 1,58 \left\{ 1 - 3,14 e^{-0,48T} + 2(3,82T-1) e^{-1,91T} + 9,44 e^{-4,30T} \pm \right\}$$

Interkombinationssumme:

$$Q = \sum Q_i = T^{3/2} e^{\frac{1,29}{T}} 2,71 \left\{ 1 - 0,524 e^{-0,48T} + 2(3,82T-1) e^{-1,91T} + 1,57 e^{-4,30T} \pm \right\}$$

Para: Ortho = 5 : 7

4. CH_3D.

Parasumme:

$$Q_I = T^{3/2} e^{\frac{1,37}{T}} 0,184 \left\{ 1 + 2,42 e^{-0,20T} + 4,84 e^{-0,798T} + 2(3,59T-1) e^{-1,80T} - 9,68 e^{-3,19T} - 12,1 e^{-4,99T} \pm .. \right\}$$

Orthosumme:

$$Q_{II} = T^{3/2} e^{\frac{1,37}{T}} 0,184 \left\{ 1 + 1,21\, e^{-\frac{0,20}{T}} + 2,42\, e^{-\frac{0,80}{T}} + 2(3,59T-1) e^{-\frac{1,80}{T}} - 4,84\, e^{-\frac{3,19}{T}} - 6,05\, e^{-\frac{4,99}{T}} \pm \ldots \right\}$$

Interkombinationssumme:

$$Q = \sum Q_i = T^{3/2} e^{\frac{1,37}{T}} 0,368 \left\{ 1 + 0,605\, e^{-\frac{0,20}{T}} + 1,21\, e^{-\frac{0,80}{T}} + 2(3,59T-1) e^{-\frac{1,80}{T}} - 2,42\, e^{-\frac{3,19}{T}} \pm \ldots \right\}$$

Para : Ortho = 1 : 1

5. CD_3H.

Parasumme :

$$Q_I = T^{3/2} e^{\frac{1,16}{T}} 0,236 \left\{ 1 + 2,42\, e^{-\frac{0,236}{T}} + 4,84\, e^{-\frac{0,943}{T}} + 2(4,25T-1) e^{-\frac{2,12}{T}} - 9,68\, e^{-\frac{3,77}{T}} - 12,1\, e^{-\frac{5,90}{T}} \pm \ldots \right\}$$

Orthosumme:

$$Q_{II} = T^{3/2} e^{\frac{1,16}{T}} 0,236 \left\{ 1 + 1,21\, e^{-\frac{0,236}{T}} + 2,42\, e^{-\frac{0,943}{T}} + 2(4,25T-1) e^{-\frac{2,12}{T}} + 4,84\, e^{-\frac{3,77}{T}} - 6,05\, e^{-\frac{5,90}{T}} \right\}$$

Interkombinationssumme:

$$Q = \sum Q_i = T^{3/2} e^{\frac{1,16}{T}} 1,63 \left\{ 1 + 0,262\, e^{-\frac{0,236}{T}} + 0,526\, e^{-\frac{0,943}{T}} + 2(4,25T-1) e^{-\frac{2,12}{T}} - 1,05\, e^{-\frac{3,77}{T}} \pm \ldots \right\}$$

Para: Ortho = 11 : 16

§ 8. Rotationswärmen der verschiedenen Methangase.

Die folgenden Werte der Rotationswärme sind nach der oben beschriebenen Transformationsmethode mittels Thetafunktionen erhalten; Die Werte in Klammern sind nach der exakten Zustandssumme von

tiefen Temperaturen her berechnet, die übrigen unter Zugrundelegung des Kugelkreisels.

Es bedeutet $\frac{C_i}{R}$ die spezifische Wärme der Modifikation i, $\frac{C_M}{R}$ die spezifische Wärme des Gasgemisches und $\frac{C_G}{R}$ die Gleichgewichtskurve, also diejenige Wärme, die sich ergeben würde, falls die Interkombinationsverbote aufgehoben wären.

Einzelgase, Mischungs- und Gleichgewichtskurve von CH_4.

T	$\frac{C_I}{R}$	$\frac{C_{II}}{R}$	$\frac{C_{III}}{R}$	$\frac{C_M}{R}$	$\frac{C_G}{R}$
3,58	0,001	0,020	-----	0,012	0,435
7,17	0,003	0,404	-----	0,228	0,903
10,76	0,101	0,803	0,004	0,484	1,183
14,35	0,479	1,089	0,058	0,770	1,463
17,9	1,131	1,273	0,148	1,088	1,678
21,5	1,763	1,393	0,326	1,375	1,800
26,9	2,340	1,468	0,605	1,633	1,839
35,8	2,304	1,497	1,012	1,689	1,725
44,8	1,937	1,500	1,270	1,608	1,613
53,8	1,693	1,500	1,402	1,548	1,549
62,7	1,578	1,500	1,461	1,519	1,519
71,7	1,531	1,500	1,485	1,508	1,508
89,6	1,504	1,500	1,498	1,501	1,501
107,6	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500

Mischungs- und Gleichgewichtskurve bei CD_4.

1,79	0,014	0,730
3,58	0,270	1,326
5,38	0,555	1,446
7,18	0,823	1,561
8,99	1,080	1,635
10,7	1,303	1,668
13,4	1,501	1,629
17,9	1,575	1,602
22,4	1,547	1,550
26,9	1,521	1,522
31,3	1,509	1,509
35,9	1,504	1,503
44,8	1,501	1,501
53,8	1,500	1,500
71,8	1,500	1,500

Einzelgase von CH_2D_2, Mischungs- und Gleich - gewichtskurve.

(Behandlung als Kugelkreisel)

2,41	0,7o5	0,019	0,305	2,163
4,82	1,47o	0,414	0,866	1,632
7,23	1,863	0,810	1,249	1,420
9,65	1,846	1,089	1,404	1,436
12,06	1,710	1,280	1,459	1,464
14,47	1,605	1,393	1,481	1,482
18,09	1,532	1,468	1,495	1,495
24,12	1,503	1,497	1,500	1,499
30,14	1,500	1,500	1,500	1,500

CH_3D - Einzelgase, Mischungs und Gleichgewichtskurven.

2,56	0,701	0,033	0,367(0,270)	1,300(1,020)
5,13	1,088	0,491	0,790(0,825)	1,502(1,575)
7,69	1,116	1,239	1,178(1,088)	1,446(1,420)
10,25	1,330	1,293	1,312(1,219)	1,500(1,430)
12,82	1,573	1,274	1,424(1,298)	1,554(1,470)
15,38	1,738	1,270	1,504(1,370)	1,583(1,512)
19,22	1,813	1,301	1,557(1,475)	1,588(1,560)
25,64	1,723	1,382	1,553(1,630)	1,557(1,591)
32,04	1,612	1,443	1,528(-----)	1,540(-----)
38,44	1,549	1,476	1,513(-----)	1,512(-----)
44,86	1,519	1,490	1,505(-----)	1,505(-----)
51,27	1,508	1,496	1,502(-----)	1,502(-----)
64,09	1,501	1,499	1,500(-----)	1,500(-----)
76,88	1,500	1,500	1,500(-----)	1,500(-----)

CD_3H-Einzelgase, Mischungs- und Gleichgewichtskurve.

Die Werte in Klammern sind wieder nach der exakten Zustandssumme berechnet; die anderen unter Annahme des Kugelkreisels.

2,17	0,701	0,033	0,305(0,320)	1,542(1,615)
4,34	1,088	0,491	0,734(0,975)	1,615(1,600)
6,51	1,116	1,239	1,188(1,225)	1,487(1,505)
8,68	1,330	1,293	1,308(1,360)	1,506(1,525)
10,84	1,573	1,274	1,396(1,455)	1,528(1,540)
13,02	1,738	1,270	1,461(1,500)	1,539(1,546)
16,26	1,813	1,301	1,510(1,522)	1,540(1,530)
21,69	1,723	1,382	1,521(-----)	1,526(-----)
27,12	1,612	1,443	1,512(-----)	1,513(-----)
32,53	1,549	1,476	1,506(-----)	1,505(-----)
37,97	1,519	1,490	1,502(-----)	1,502(-----)
43,39	1,508	1,496	1,501(-----)	1,502(-----)
54,23	1,501	1,499	1,500(-----)	1,500(-----)
65,06	1,500	1,500	1,500(-----)	1,500(-----)

Zusammenfassung :

Auf die Zustandssumme des gasförmigen Methans (CH_4, CD_4, CH_3D, CD_3H, CH_2D_2) wird die Transformationsformel der Thetafunktionen angewendet. Während die übliche Darstellung der Zustandssummen **bei tiefen Temperaturen** rasch konvergiert, ist die Kovergenz der durch die Transformation entstehenden Reihen **bei hohen Temperaturen** besonders stark; nicht nur bei hohen, sondern auch noch bei mittleren Temperaturen geben die transformierten Reihen mit wenigen Summengliedern eine gute Darstellung der Zustandssummen. Da die Methode das Molekül als Kugelkreisel voraussetzt, sind die Ergebnisse für CH_4 und CD_4 **exakt**, für CH_2D_2 und die beiden symmetrischen Kreisel CH_3D und CD_3H hingegen nur näherungsweise gültig. Diese Näherung ist gut, da die betreffenden Moleküle nahezu Kugelkreisel sind. Durch Anwendung der Eulerschen Summenformel wurde auch versucht, für die Zustandssummen der beiden symmetrischen Kreisel Ausdrücke zu gewinnen, die für hohe Temperaturen die **exakten** Zustandssummen asymptotisch approximieren. Die dabei erhaltenen Resultate sind aber wenig brauchbar.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dozenten Dr. A.W. Maue für die Anregung zu dieser Arbeit und das stets fördernde Interesse bei ihrer Durchführung meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 13.9.1912 wurde ich, Paul August Mann, als Sohn des Bijouteriefabrikanten Paul Mann und seiner Ehefrau Franziska Mann, geb. Fuchs in Pforzheim (Baden) geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des humanistischen Gymnasiums daselbst begann ich in Karlsruhe (Baden) Musik und Naturwissenschaften an der Musikhochschule und der Technischen Hochschule zu studieren. Bei der Fortsetzung des Studiums in München widmete ich mich an der Technischen Hochschule und Universität ganz dem Studium der Physik, Mathematik und Astronomie. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren und Dozenten : Baldus, Böhm, Bühl, Caratheodory, Faber, Gaede, Gerlach, Lettenmeyer, Maue, Perron, Rabe, Scherzer, Sommerfeld, Schütz, Stock, Tietze, Wellstein, Wenzl.